DIALOGWEB
Guided Search | new search | favorites | settings | cost | logoff | help
Dynamic S arch: INPADOC/Family and Legal Status, Derwent World Patents Index
Records for: pn=jp 08277307
save as alert | save strategy only
Output Format: Full Record Destination: Browser display/send
Modify refine search back to picklist
select all none

Records 1 of 1 In full Format

1. 2/19/1

011029568
WPI Acc No: 97-007492/199701
XRAM Acc No: C97-001915

polyOlefin polymerisation catalyst - contains solid catalyst component, organo-aluminium cpd. and at least one transition metal cpd., having good polymerisation activity, etc

Patent Assignee: ASAHI KASEI KOGYO KK (ASAH)
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 8277307	A	19961022	JP 9581314	A	19950406	C08F-004/646	199701 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9581314 A 19950406
Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 8277307	A		20			

Abstract (Basic): JP 8277307 A

Olefin polymerisation catalyst contains (A) solid catalyst component of formula MgM alpha Si beta R1pR2qR3rOR4sClt (I), (B) organo-Al cpd. of formula AlR5nZ13-n (II) and (C) at least one Gp. 4 transition metal cpd. of formula R6zR7aR8bR9cR10dM (III). In (I), M = Gp. 1-13 metal atom; R1 = 1-8C alkyl; R2-R4 = 2-20C hydrocarbon gp.; alpha = 0-0.3 or 0.9-1.1; beta = 1.0-0.5; 0<p, 0 at most q, 0 at most r, 0 at most s, 0 at most t, (k alpha +2+4 beta) x 0.7 at most t< k alpha +2+4 beta ; k alpha +2+4 beta = p+q+r+s+t, where k = valency of metal M. In (II), R5 = 1-20C hydrocarbon gp.; Z1 = H, halogen atom, hydrocarbyloxy or siloxy gp.; 0<n at most 3. In (III), M = Zr, Ti, or Hf; R7 = cyclopentadienyl skeleton contg. ligand, 1-4C hetero-5-membered ring ligand, etc.; R8-R10= cyclopentadienyl skeleton contg. ligand, etc.; and z = 0 or 1.

ADVANTAGE - Product catalyst can be used for various polymerisation of suspension, gas and soln. phases. Method excels in high polymerisation activity, particulate characteristics and provides the product polyolefins at less cost without using aluminoxane.

Dwg.0/1

Title Terms: POLYOLEFIN; POLYMERISE; CATALYST; CONTAIN; SOLID; CATALYST; COMPONENT; ORGANO; ALUMINIUM; COMPOUND; ONE; TRANSITION; METAL; COMPOUND; POLYMERISE; ACTIVE
Derwent Class: A17; E11; E12
International Patent Class (Main): C08F-004/646
International Patent Class (Additional): C08F-010/00
File Segment: CPI
Manual Codes (CPI/A-N): A02-A06E1; A02-A07A; A04-G01A; E05-A; E05-B01; E05-B02; E05-L01; E05-M; E05-N
Chemical Fragment Codes (M3):

01 A313 A923 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M250 M283 M320 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M782 M903 M904 Q121 9701-C0501-M

02 A313 A923 A940 A960 B414 B711 B720 B743 B831 C000 C100 C101 C550 C720 C801 C802 C803 C804 C805 C806 C807 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M250 M272 M281 M282 M320 M411 M510 M520 M530 M540 M640 M650 M782 M903 M904 Q121 9701-C0502-M

03 A313 A910 A940 A960 B414 B711 B720 B743 B831 C000 C100 C101 C550 C720 C801 C802 C803 C804 C805 C806 C807 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M250 M272 M281 M320 M411 M510 M520 M530 M540 M640 M650 M782 M903 M904 Q121 9701-C0503-M

04 A422 A540 A672 A923 G030 G033 G034 G035 G036 G037 G038 G039 G551 G599 M1 M126 M144 M280 M320 M411 M510 M520 M530 M542 M782 M903 M904 Q121 9701-C0504-M

05 A100 A200 A212 A300 A313 A400 A500 A600 A940 A960 A970 C000 C017 C100 C720 C803 C804 C805 C806 C807 H401 H481 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M250 M272 M281 M282 M283 M320 M411 M510 M520 M530 M540 M630 M640 M650 M782 M903 M904 Q121 9701-C0505-M

06 A100 A200 A212 A300 A313 A400 A500 A600 A940 A960 A970 C000 C017 C100 C720 C803 C804 C805 C806 C807 H401 H481 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M250 M272 M281 M282 M283 M320 M411 M510 M520 M530 M540 M630 M640 M650 M782 M903 M904 Q121 9701-C0506-M

Polymer Indexing (PS):

001 018; G0033-R G0022 D01 D02 D51 D53; H0000; H0011-R; L9999 L2573 L2506; L9999 L2528 L2506; L9999 L2675 L2506; L9999 L2562 L2506; L9999 L2664 L2506; P1150

002 018; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82; R02043 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D86; S9999 S1456-R; L9999 L2675 L2506; L9999 L2562 L2506; L9999 L2664 L2506; H0022 H0011; P1252; P1150

003 018; ND02; B9999 B3612 B3554; B9999 B4535; B9999 B5107-R B4977 B4740; B9999 B4842 B4831 B4740; B9999 B5209 B5185 B4740

004 018; D01 D61-R D68 Mg 2A 1A-R 2A-R 3A-R 3B-R Tr 4B-R 5B-R 6B-R 7B-R 8B-R 1B-R 2B-R Si 4A D11 D10 O- 6A Cl 7A; R00904 D01 D02 D11 D10 D50 D86; R05069 D01 D11 D10 D50 D68 D86 Mg 2A; R00659 D01 D11 D10 D50 D68 D86 Al 3A; D01 Al 3A D70 D71 D83 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 D94 D95 H- 7A-R O- 6A Si 4A D00 D61-R D68; D01 Ti 4B Tr Zr Hf D15 D13 D56 D59 D62 D61 D68 D22-R D11 D10 D70 Cl 7A D32 D75 D55 D51 D93; D00 F85 F83 Cl 7A Si 4A H-; C999 C033 C000; C999 C293; C999 C248; C999 C157; C999 C340

005 018; R00728 D01 D11 D10 D50 D68 D92 Al 3A; C999 C124 C113; C999 C293

Generic Compound Numbers: 9701-C0501-M; 9701-C0502-M; 9701-C0503-M; 9701-C0504-M; 9701-C0505-M; 9701-C0506-M

©1997-1999 The Dialog Corporation-

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平8－277307

(43)公開日　平成８年(1996)10月22日

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ		技術表示箇所
Ｃ０８Ｆ　4/646	ＭＦＧ		Ｃ０８Ｆ　4/646	ＭＦＧ	
10/00			10/00		

審査請求　未請求　請求項の数18　ＯＬ　（全 20 頁）

(21)出願番号　特願平7－81314

(22)出願日　平成７年(1995)４月６日

(71)出願人　000000033
旭化成工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜１丁目２番６号

(72)発明者　松下　文夫
岡山県倉敷市潮通３丁目13番１　旭化成工業株式会社内

(72)発明者　渡辺　勝房
岡山県倉敷市潮通３丁目13番１　旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】　オレフィン重合用触媒及びそれを用いた重合方法

(57)【要約】

【構成】　下記（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）の各構成要素を含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒及び該触媒を用いたオレフィン重合方法。

（Ａ）下記一般式で表される固体触媒成分；

$MgM\alpha Si\beta R^1_p R^2_q R^3_r OR^4_s Clt$

（Ｂ）下記一般式で示される有機アルミニウム化合物；

$AlR^5_nZ^1_{3-n}$

（Ｃ）下記一般式で表されるＩＶＢ族の遷移金属化合物から選ばれた少なくとも一種の遷移金属化合物；　$R^6_z R^7_a R^8_b R^9_c R^{10}_d M$

【効果】　オレフィンの各種重合法に適用でき、しかも高い重合活性を有し、粒子性状に優れたオレフィン重合体をアルミノキサンを用いず安価に製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】　下記成分（A）、（B）及び（C）を含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒。

（A）一般式（1）で示される固体触媒成分、

$$MgM\alpha Si\beta R^1_p R^2_q R^3_r OR^4_s Cl_t \quad (1)$$

（式中：Mは周期律表第1族ないし第13族に属する金属原子であり、R^1は炭素数1～8のアルキル基であり、R^2、R^3及びR^4は炭素数2～20の炭化水素基であり、α、β、p、q、r、s及びtは次の関係を満たす数である。

$0 \leqq \alpha \leqq 0.3$または$0.9 \leqq \alpha \leqq 1.1$、$0 \leqq \beta \leqq 0.5$

$0 < p$、$0 \leqq q$、$0 \leqq r$、$0 \leqq s$、$0 < t$

$(k\alpha+2+4\beta) \times 0.7 \leqq t < k\alpha+2+4\beta$

$k\alpha+2+4\beta = p+q+r+s+t$、ただし、kはMの原子価）

（B）一般式（2）で示される有機アルミニウム化合物、

$$AlR^5_nZ^1_{3-n} \quad (2)$$

（式中：R^5は炭素数1～20の炭化水素基、Z^1は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロカルビルオキシ基又はシロキシ基であり、nは$0 < n \leqq 3$の関係を満たす数である）

（C）一般式（3）で示される周期律表第4族の遷移金属化合物から選ばれた少なくとも一種の遷移金属化合物、

$$R^6_z R^7_a R^8_b R^9_c R^{10}_d M \quad (3)$$

〔式中：Mはジルコニウム、チタンおよびハフニウムよりなる群から選ばれる遷移金属であり；R^7はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子、または窒素、リン、砒素、アンチモンまたはビスマスをヘテロ原子として含む炭素数1～4の複素5員環配位子、または窒素、リンまたは酸素が配位座を占めるヘテロ3座配位子であり、これらの配位子の各々は置換されていないか、あるいは炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のアルキル基が少なくとも一個の炭素数6～20のアリール基で置換されたアラルキル基、および炭素数6～20のアリール基が少なくとも一個の炭素数1～20のアルキル基で置換されたアルキルアリール基よりなる群から選ばれる少なくとも一個の置換基で置換されており、この場合1つの置換基が配位子の少なくとも2つの部分を置換していてもよく、さらにアルキル基は直鎖状、分岐状または環状であり、また上記置換基は少なくとも1つが酸素、窒素、硫黄またはリンを介して配位子と結合していてもよく、さらにまた置換基を構成する炭素の少なくとも1個が珪素であってもよい；R^8、R^9およびR^{10}は、各々独立に、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子、窒素、リン、砒素、アンチモンまたはビスマスをヘテロ原子として含む炭素数1～4の複素5員環配位子、窒素、リンまたは酸素が配位座を占めるヘテロ3座配位子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のアリール基で置換されてなるアラルキル基、炭素数6～20のアリール基が少なくとも一個の炭素数1～20のアルキル基で置換されてなるアルキルアリール基、$-SO_3R$（Rは、置換されていないか、または少なくとも1個のハロゲンで置換された炭素数1～8の炭化水素基）、ハロゲン原子、または水素原子であり、この場合アルキル基は直鎖状、分岐状または環状であり、またアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基は酸素、窒素、硫黄またはリンを介して遷移金属と結合するヘテロ原子配位子を形成していてもよく、またアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基を構成する炭素の少なくとも1個は珪素であってもよく、またシクロペンタジエニル骨格を有する配位子、および窒素、リン、砒素、アンチモンまたはビスマスをヘテロ原子として含む炭素数1～4の複素5員環配位子、および窒素、リンまたは酸素が配位座を占めるヘテロ3座配位子の各々は、置換されていないか、あるいは炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のアルキル基が少なくとも一個の炭素数6～20のアリール基で置換されてなるアラルキル基、および炭素数6～20のアリール基が少なくとも一個の炭素数1～20のアルキル基で置換されてなるアルキルアリール基よりなる群から選ばれる少なくとも一個の置換基で置換されており、この場合1つの置換基が配位子の少なくとも2つの部分を置換していてもよく、さらにアルキル基は直鎖状、分岐状または環状であり、また上記置換基は少なくとも1つが酸素、窒素、硫黄又はリンを介して配位子と結合していてもよく、更にまた置換基を構成する炭素の少なくとも1個が珪素であってもよい；aは1以上の整数であり、b、c、dは0～3の整数であるが、但し$a+b+c+d=4$であり；R^7、R^8、R^9およびR^{10}の各々は遷移金属Mに結合しており；R^6は、R^8、R^9およびR^{10}から選ばれる1個とR^7とを結合する炭素数1～20のアルキレン基、炭素数1～20の置換アルキレン基、炭素数1～20のアルキリデン基、シリレン基、またはシリレン基が炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のアルキル基が少なくとも一個の炭素数6～20のアリール基で置換されたアラルキル基、および炭素数6～20のアリール基が少なくとも一個の炭素数1～20のアルキル基で置換されたアルキルアリール基よりなる群から選ばれる少なくとも一個の置換基で置換されてなる置換シリレン基であり；そして、zは0または1である。〕

【請求項2】　固体触媒成分（A）を示す一般式（1）において、周期律表第1族ないし第13族に属する金属

原子であるMが、アルミニウムまたは亜鉛であることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項3】　固体触媒成分（A）を示す一般式（1）において、炭素数1～8のアルキル基であるRが、メチル基であることを特徴とする請求項2に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項4】　固体触媒成分（A）が、下記成分（D）、（E）、（F）を接触させることにより得られる固体触媒成分であることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれか1項記載のオレフィン重合用触媒。

（D）下記一般式（4）で示される炭化水素溶媒に可溶な有機マグネシウム成分

$MgM_\gamma R^{11}_u R^{12}_v OR^{13}_w$　　（4）

〔式中：Mは周期律表第1族ないし第13族に属する金属原子であり、R^{11}、R^{12}及びR^{13}は炭素数1～20の炭化水素基であり、γ、u、v及びwは次の関係を満たす数である。

$0 \leqq \gamma \leqq 2$、$0 < u$、$0 \leqq v$、$0 \leqq w$

$k\gamma + 2 = u + v + w$

ただし、kは金属原子Mの原子価〕；

（E）下記一般式（5）で示されるSi-H結合を有するクロルシラン化合物、

$H_x SiCl_y R^{15}_{4-(x+y)}$　（5）

（式中、R^{15}は炭素数1～20の炭化水素基であり、xとyとは次の関係を満たす数である。　$0 < x$、$0 < y$、$x + y \leqq 4$　〕；及び

（F）下記一般式（6）で示される有機アルミニウム化合物、

$AlR^{16}_m Z^2_{3-m}$　　（6）

（式中：R^{16}は炭素数1～12の炭化水素基、Z^2は水素原子、ハロゲン原子、$-OR^{17}$基、$-OSiR^{18}_3$基、$-OAlR^{19}_2$基または$-SiR^{20}_3$基であり、R^{17}、R^{18}、R^{19}及びR^{20}はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、mは$0 < m \leqq 3$の関係を満たす数である）

【請求項5】　一般式（4）における周期律表第1族ないし第13族に属する金属原子Mがアルミニウムまたは亜鉛であることを特徴とする請求項4に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項6】　一般式（6）で示される有機アルミニウム化合物がトリメチルアルミニウムであることを特徴とする請求項5に記載のオレフィン重合用触媒。

【請求項7】　成分（A）、成分（B）、成分（C）を含むオレフィン重合用触媒を用いて、炭素数3～20のα-オレフィンおよび炭素数3～20の環状オレフィンよりなる群から選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合させるか、または該少なくとも1種のオレフィンと式$H2\ C=CHR^{21}$（式中、R^{21}は炭素数6～20のアリール基である。）で表わされる化合物または炭素数4～20の直鎖状、分岐状または環状ジエンとを共重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法。

【請求項8】　炭素数3～20のα-オレフィンが、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、及び1-エイコセンよりなる群から選ばれ、炭素数3～20の環状オレフィンが、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、及び2-メチル-1．4，5．8-ジメタノ-1，2，3，4，4a，5，8，8a-オクタヒドロナフタレンよりなる群から選ばれ、一般式$H2\ C=CHR^{21}$（式中R^{21}は炭素数6～20のアリール基である。）で表わされる化合物がスチレンであり、炭素数4～20の直鎖状、分岐状または環状ジエンが1，3-ブタジエン、1，4-ペンタジエン、1，5-ヘキサジエン、1，4-ヘキサジエン、及びシクロヘキサジエンよりなる群から選ばれることを特徴とする請求項7記載のオレフィンの重合方法。

【請求項9】　成分（A）、成分（B）および成分（C）を各々別々に重合系内へ導入して重合を行うことを特徴とする請求項7または請求項8に記載のオレフィンの重合方法。

【請求項10】　成分（A）、成分（B）および成分（C）を予め接触させて重合系内へ導入して重合を行うことを特徴とする請求項7または請求項8に記載のオレフィンの重合方法。

【請求項11】　成分（A）と成分（C）の接触混合物と成分（B）とを別々に重合系内へ導入して重合を行うことを特徴とする請求項7または請求項8に記載のオレフィンの重合方法。

【請求項12】　成分（A）と成分（B）の接触混合物と成分（C）とを別々に重合系内へ導入して重合を行うことを特徴とする請求項7または8に記載のオレフィンの重合方法。

【請求項13】　成分（A）、成分（B）、成分（C）を含むオレフィン重合用触媒を用いて、エチレンを単独重合、またはエチレンと式$H2\ C=CHR^{22}$（式中、R^{22}は炭素数1～18のアルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、アルキル基は直鎖状、分岐状、または環状である。）で表わされる化合物、炭素数3～20の環状オレフィン、および炭素数4～20の直鎖状、分岐状または環状ジエンよりなる群から選ばれる少なくとも1種とを共重合させることを特徴とするエチレンの重合方法。

【請求項14】　式$H2\ C=CHR^{22}$（式中、R^{22}は炭素数1～18のアルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、アルキル基は直鎖状、分岐状、または環状である。）で表わされる化合物が、プロピレン、1-

プテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、ビニルシクロヘキサン、及びスチレンよりなる群から選ばれ、炭素数3～20の環状オレフィンがシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、及び2-メチル-1．4，5．8-ジメタノ-1，2，3，4，4a，5，8，8a-オクタヒドロナフタレンよりなる群から選ばれ、炭素数4～20の直鎖状、分岐状または環状ジエンが1，3-ブタジエン、1，4-ペンタジエン、1，5-ヘキサジエン、1，4-ヘキサジエン、及びシクロヘキサジエンよりなる群から選ばれることを特徴とする請求項13記載のエチレンの重合方法。

【請求項15】　成分（A）、成分（B）および成分（C）を各々別々に重合系内へ導入して重合を行うことを特徴とする請求項13たは14に記載のエチレンの重合方法。

【請求項16】　成分（A）、成分（B）および成分（C）を予め接触させて重合系内へ導入して重合を行うことを特徴とする請求項13または14に記載のエチレンの重合方法。

【請求項17】　成分（A）と成分（C）の接触混合物と成分（B）とを別々に重合系内へ導入して重合を行うことを特徴とする請求項13または14に記載のエチレンの重合方法。

【請求項18】　成分（A）と成分（B）の接触混合物と成分（C）とを別々に重合系内へ導入して重合を行うことを特徴とする請求項13または14に記載のエチレンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業の利用分野】本発明は、オレフィン重合用触媒及びこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関し、さらに詳しくは、懸濁重合法、気相重合法、溶液重合法等の各種オレフィン重合法に適用でき、しかも高い重合活性を有し、粒子性状に優れたオレフィン重合体をアルミノキサンを用いず安価に製造することができるオレフィン重合用触媒及びこの触媒を用いたオレフィン重合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来からオレフィンの重合体または共重合体を製造する為の触媒として、チタン化合物と有機アルミニウム化合物とからなる所謂チーグラー-ナッタ型触媒が知られている。一方、近年エチレンの単独重合またはエチレンと他のα-オレフィンとの共重合を、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド等の可溶性のハロゲン含有遷移金属化合物とアルミノキサンとからなる触媒を用いることにより、高活性で重合を行なう技術が見出された。該技術の詳細は特公平4-12283号公報（DE3127133．2に対応）に記載されている。

【0003】また、上記遷移金属化合物とアルミノキサンとからなる触媒の応用技術として、遷移金属化合物成分として2種類以上のメタロセンを混合使用したり、置換基の付いたメタロセンを用いたりする等して、分子量、分子量分布、共重合性等を変える技術が、特開昭60-35006号公報、特開昭60-35007号公報、特開昭60-35008号公報に提案されている。

【0004】しかし、これら従来技術において提案された遷移金属化合物とアルミノキサンとから形成される触媒は、高価なアルミノキサンを大量に使用しなければならないため、触媒コストがチーグラー-ナッタ型触媒に比べて大幅に高くなるという大きな欠点があった。また、上記従来技術では、遷移金属化合物及びアルミノキサンが溶媒に可溶であるため、懸濁重合法や気相重合法に適用する場合、得られる重合体の粒子性状が悪く、そのままでは取扱いが困難となることから、遷移金属化合物及びアルミノキサンの少なくとも一方の成分をシリカ、アルミナ、シリカアルミナなどの多孔性無機酸化物担体に担持して用いなければならないという問題もあり、これもまた触媒コスト増の要因となっていた。

【0005】上記問題解決のため、高価なアルミノキサンを用いない方法が種々提案されている。例えば、特表平1-501950号公報及び特表平1-502036号公報には、遷移金属化合物と、嵩高で且つ金属カチオンを安定化可能なアニオンを含む化合物（以下、安定化アニオン含有化合物と称する）とからなる触媒が提案されている。しかし、これら安定化アニオン含有化合物は、アルミノキサンのように大量に使用する必要はないものの、アルミノキサンよりさらに高価であるため、結局触媒に係わる総コストは、アルミノキサンを使用する場合と同等もしくはそれ以上になるという問題があった。また、該安定化アニオン含有化合物も溶媒に可溶であることから、やはり担持の問題は残っていた。さらにまた、該安定化アニオン含有化合物は、生体に対する安全性について未確認である場合が多く、この点においても問題であった。

【0006】アルミノキサンを用いない別な方法として、曽我らは、ルイス酸性の活性点を有するアルミナやMgCl2等の担体に遷移金属化合物を担持し、これと有機アルミニウム化合物と併用することにより、プロピレンが重合可能であることを示した〔高分子学会予稿集、41（2），283（1992）〕。しかしながらかかる方法では、担体に充分な量の遷移金属化合物を担持できないため担体当りの活性が低く、また遷移金属当りの活性も充分ではない等の問題があり、工業的に利用することは困難であった。

【0007】またさらに別な方法として、有機アルミニ

ウム化合物とジアルキルマグネシウム化合物との混合物からなる触媒活性剤と、遷移金属化合物とからなるオレフィン重合用触媒が特開平3-290408号公報に提案されている。しかしながら、この方法においても充分な重合活性を得ることはできなかった。また、有機アルミニウム化合物とジアルキルマグネシウム化合物との混合物からは溶媒に不溶な浮遊成分が得られるものの、担体として使用できる程のしっかりした固体とはなり得ず、従って粒子性状の良い重合体を得ることはできず、そのままでは懸濁重合法や気相重合法には適用できないという問題があった。従って、この方法もまた、工業的な利用は困難であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、懸濁重合法、気相重合法、溶液重合法等の各種オレフィン重合法に適用でき、しかも高い重合活性を有し、粒子性状に優れたオレフィン重合体を、アルミノキサンを用いず安価に製造することができる新規なオレフィン重合用触媒の開発が望まれていた。

【0009】即ち、そのような触媒が見出されれば、従来の方法の欠点を克服したものとなり、その工業的価値は極めて大きいものとなる。

【0010】

【課題を解決するための手段】このような状況下にあって、本発明者らは、従来技術に於ける問題点を解決して、懸濁重合法、気相重合法、溶液重合法等の各種オレフィン重合法に適用でき、しかも高い重合活性を有し、粒子性状に優れたオレフィン重合体を、アルミノキサンを用いず安価に製造することのできる新規オレフィン重合用触媒を開発すべく、鋭意研究を行なった。

【0011】その結果、本発明者らは、特定の固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物と、多座配位子又は単座配位子を含む周期律表第4族金属（ジルコニウム、チタン、又はハフニウム）の遷移金属化合物とを含む触媒を用いてオレフィン重合を行うと、驚くべきことに、アルミノキサンを用いずとも、高い重合活性で、粒子性状に優れた重合体を、効果的、効率的に製造することができることを知見し、本発明を完成するに至った。

【0012】従って、本発明の1つの目的は、高い重合活性を有し、粒子性状の優れたオレフィン重合体を、アルミノキサンを用いず安価に製造することのできる新規オレフィン重合用触媒を提供することにある。本発明の他の1つの目的は、高い重合活性を有し、粒子性状の優れたオレフィン重合体を、効果的、効率的に製造することのできる新規オレフィン重合用触媒を用いた、オレフィンの重合方法を提供することにある。

【0013】本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、以下の詳細な説明により明らかになる。本発明の基本的な態様によれば、下記成分（A）、（B）、（C）を含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒が提供される。

（A）一般式（1）で示される固体触媒成分（以下、「固体触媒成分（A）」あるいは単に「成分（A）」と称することがある。）

$MgM\alpha Si\beta R^1_p R^2_q R^3_r OR^4_s Clt$　　（1）

（式中：Mは周期律表第1族ないし第13族に属する金属原子であり、R^1 は炭素数1～8のアルキル基であり、R^2 、R^3 及びR^4 は炭素数2～20の炭化水素基であり、α、β、p、q、r、s及びtは次の関係を満たす数である。

【0014】$0 \leqq \alpha \leqq 0.3$または$0.9 \leqq \alpha \leqq 1.1$、$0 \leqq \beta \leqq 0.5$、$0 < p$、$0 \leqq q$、$0 \leqq r$、$0 \leqq s$、$0 < t$、$(k\alpha+2+4\beta) \times 0.7 \leqq t < k\alpha+2+4\beta$、$k\alpha+2+4\beta = p+q+r+s+t$、ただし、kはMの原子価）

（B）一般式（2）で示される有機アルミニウム化合物（以下、「有機アルミニウム化合物（B）」あるいは単に「成分（B）」と称することがある。）

$Al R^5_n Z^1_{3-n}$　　（2）

（式中：R^5 は炭素数1～20の炭化水素基、Z^1 は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロカルビルオキシ基又はシロキシ基であり、nは$0 < n \leqq 3$の関係を満たす数である）

（C）一般式（3）で示される周期律表第4族の遷移金属化合物から選ばれた少なくとも一種の遷移金属化合物（以下、「遷移金属化合物（C）」あるいは単に「成分（C）」と称することがある。）

$R^6_z R^7_a R^8_b R^9_c R^{10}_d M$　　（3）

（式中：　Mはジルコニウム、チタンおよびハフニウムよりなる群から選ばれる遷移金属であり；R^7 はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子、または窒素、リン、砒素、アンチモンまたはビスマスをヘテロ原子として含む炭素数1～4の複素5員環配位子、または窒素、リンまたは酸素が配位座を占めるヘテロ3座配位子であり、これらの配位子の各々は置換されていないか、あるいは炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のアルキル基が少なくとも一個の炭素数6～20のアリール基で置換されたアラルキル基、および炭素数6～20のアリール基が少なくとも一個の炭素数1～20のアルキル基で置換されたアルキルアリール基よりなる群から選ばれる少なくとも一個の置換基で置換されており、この場合1つの置換基が配位子の少なくとも2つの部分を置換していてもよく、さらにアルキル基は直鎖状、分岐状または環状であり、また上記置換基は少なくとも1つが酸素、窒素、硫黄またはリンを介して配位子と結合していてもよく、さらにまた置換基を構成する炭素の少なくとも1個が珪素であってもよい；R^8 、R^9 およびR^{10}は、各々独立に、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子、窒素、リン、砒素、アンチモンまたはビスマスをヘテロ原子として含む

炭素数1～4の複素5員環配位子、窒素、リンまたは酸素が配位座を占めるヘテロ3座配位子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のアルキル基が少なくとも一個の炭素数6～20のアリール基で置換されてなるアラルキル基、炭素数6～20のアリール基が少なくとも一個の炭素数1～20のアルキル基で置換されてなるアルキルアリール基、-SO3 R（Rは、置換されていないか、または少なくとも1個のハロゲンで置換された炭素数1～8の炭化水素基）、ハロゲン原子、または水素原子であり、この場合アルキル基は直鎖状、分岐状または環状であり、またアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基は酸素、窒素、硫黄またはリンを介して遷移金属と結合するヘテロ原子配位子を形成していてもよく、またアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基を構成する炭素の少なくとも1個は珪素であってもよく、またシクロペンタジエニル骨格を有する配位子、および窒素、リン、砒素、アンチモンまたはビスマスをヘテロ原子として含む炭素数1～4の複素5員環配位子、および窒素、リンまたは酸素が配位座を占めるヘテロ3座配位子の各々は、置換されていないか、あるいは炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のアルキル基が少なくとも一個の炭素数6～20のアリール基で置換されてなるアラルキル基、および炭素数6～20のアリール基が少なくとも一個の炭素数1～20のアルキル基で置換されてなるアルキルアリール基よりなる群から選ばれる少なくとも一個の置換基で置換されており、この場合1つの置換基が配位子の少なくとも2つの部分を置換していてもよく、さらにアルキル基は直鎖状、分岐状または環状であり、また上記置換基は少なくとも1つが酸素、窒素、硫黄またはリンを介して配位子と結合していてもよく、さらにまた置換基を構成する炭素の少なくとも1個が珪素であってもよい；aは1以上の整数であり、b、c、dは0～3の整数であるが、但しa＋b＋c＋d＝4であり；R^7、R^8、R^9およびR^{10}の各々は遷移金属Mに結合しており；R^6は、R^8、R^9およびR^{10}から選ばれる1個とR^7とを結合する炭素数1～20のアルキレン基、炭素数1～20の置換アルキレン基、炭素数1～20のアルキリデン基、シリレン基、またはシリレン基が炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のアルキル基が少なくとも一個の炭素数6～20のアリール基で置換されたアラルキル基、および炭素数6～20のアリール基が少なくとも一個の炭素数1～20のアルキル基で置換されたアルキルアリール基よりなる群から選ばれる少なくとも一個の置換基で置換されてなる置換シリレン基であり；そして、zは0または1である。）

本発明のオレフィン重合用触媒は、上記のごとく固体触媒成分（A）と有機アルミニウム化合物（B）と遷移金属化合物（C）とを含むものである。

【0015】本発明の触媒が重合性能を発現する機構は、おそらく、固体触媒成分（A）と遷移金属化合物（C）との間で、遷移金属化合物（C）のアルキル化反応、さらにはカチオン化反応が進行し、このカチオン化された遷移金属化合物（C）がオレフィンの重合活性を示すものと考えられが、詳細は不明である。また、本発明の有機アルミニウム化合物（B）は、該反応の際に補助的役割を果すものと考えられる。

【0016】以下、本発明に係わる新規オレフィン重合用触媒及びこの触媒を用いたオレフィンの重合方法についてさらに詳細に説明する。なお、本発明に於いて「重合」とは、単独重合のみならず共重合を包含した意味で屡々用いられ、また「重合体」とは単独重合体のみならず共重合体を包含した意味で屡々用いられる。

【0017】前述したように、固体触媒成分（A）は、以下の一般式（1）で表わされる。

$$MgM\alpha Si\beta R^1_p R^2_q R^3_r OR^4_s Cl_t \quad (1)$$

（式中：Mは周期律表第1族ないし第13族に属する金属原子であり、R^1は炭素数1～8のアルキル基であり、R^2、R^3及びR^4は炭素数2～20の炭化水素基であり、α、β、p、q、r、s及びtは次の関係を満たす数である。

【0018】$0 \leqq \alpha \leqq 0.3$または$0.9 \leqq \alpha \leqq 1.1$、$0 \leqq \beta \leqq 0.5$、$0 < p$、$0 \leqq q$、$0 \leqq r$、$0 \leqq s$、$0 < t$、$(k\alpha+2+4\beta) \times 0.7 \leqq t < k\alpha+2+4\beta$、$k\alpha+2+4\beta = p+q+r+s+t$、ただし、kはMの原子価）

一般式（1）に示すように、本発明の固体触媒成分（A）において、マグネシウム、アルキル基及び塩素は必須である。

【0019】本発明の固体触媒成分（A）は、一般式（1）に示すように金属原子Mを含むことができる。本発明の金属原子Mとしては、周期律表第1族ないし第13族に属する金属元素が使用できる。該金属元素としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、亜鉛、ホウ素、アルミニウム等が挙げられる。上記例示の金属元素のうち、特にアルミニウム、亜鉛が好ましい。

【0020】本発明の固体触媒成分（A）において、金属原子Mは必ずしも必須ではないが、金属原子Mを含ませることにより、固体触媒成分（A）のアルキル化等の能力を調整することが可能になる。従って、一般式（1）における金属原子Mのマグネシウム原子に対するモル比（M／Mg）を示すαの値は、0であっても構わないが、実用的にはαは0より大きいことが好ましい。ただし、αが0.3を超えると固体触媒成分（A）の固体としての安定性が損われ、粒子性状の優れた重合体を得ることが困難になる。従って、αは0.3以下であることが必要であり、固体触媒成分（A）の一層の安定性

確保のためには、αは0．1以下であることが好ましい。ただし、αが0．3をはるかに超えて1近くまで大きくなると、固体触媒成分（A）は、再び固体としての安定性を取戻し得る。これは、αが1の時、金属原子Mとマグネシウム原子とのモル比が1の複合塩化物が生成し得るからである。この時、金属原子Mとマグネシウム原子のモル比は必ずしも1丁度でなくとも、αが1近傍の特定の範囲にあれば、固体触媒成分（A）は安定化し得る。そのようなαの範囲は、0．9以上1．1以下である。αがこの範囲外であれば、固体触媒成分（A）の安定性が急速に損われる。固体触媒成分（A）の安定性向上の為のαのより好ましい範囲は、0．95以上1．05以下である。

【0021】本発明の固体触媒成分（A）は、硅素を含むことができる。固体触媒成分（A）において、硅素は必ずしも必須ではないが、硅素を含ませることにより、固体触媒成分（A）に含まれるR^1、R^2、R^3及びOR^4の量をより安定的に増やすことができる。そのため、固体触媒成分（A）には、硅素が含まれていることが好ましい。しかし、硅素の量が多くなると、固体触媒成分（A）を固体として安定的に維持することが困難になるため、その量には限界がある。そのような限界は、硅素のマグネシウム原子に対するモル比（Si／Mg）を示すβの値にして0．5である。従って、本発明において、βは0．5以下であり、好ましくは0．3以下であり、より好ましくは0．1以下である。

【0022】本発明の一般式（1）において、R^1は炭素数1～8のアルキル基である。R^1は、具体的には、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基等であり、特にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が好ましい。尚、上記例示のプロピル基、ブチル基等のアルキル基は、n-、sec-、tert-、iso-等の異性体を含む。

【0023】本発明では、固体触媒成分（A）がアルキル基を含むことにより、遷移金属化合物（C）をアルキル化することが可能になる。従って、固体触媒成分（A）においてアルキル基は必須であり、従ってR^1のマグネシウム原子に対するモル比（R^1／Mg）を示すpの値は、0よりも大きくなければならない。一般式（1）におけるR^2及びR^3で示される炭素数2～20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基等が挙げられる。

【0024】具体的には、例えば、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基等が挙げられ、特にエチル基、プロピル基、ブチル基等が好ましい。尚、上記例示のプロピル基、ブチル基等のアルキル基は、n-、sec-、tert-、iso-等の異性体を含む。

【0025】一般式（1）でq及びrは夫々R^2及びR^3のマグネシウム原子に対するモル比（R^2／Mg及びR^3／Mg）を表わしており、q及びrは0以上である。本発明において、R^2及びR^3は必ずしも必須ではない。しかし、R^2及びR^3は、R^1とあいまって遷移金属化合物（C）をアルキル化する役割を担ったり、あるいはR^1による遷移金属化合物（C）のアルキル化を促進する等、固体触媒成分（A）のアルキル化能に寄与ことができる。

【0026】一般式（1）においてR^4で示される炭素数2～20の炭化水素基としては、アルキル基またはアリール基が好ましい。具体的には、例えば、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、2-メチルペンチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基、フェニル基、トリル基等である。尚、これらR^4として例示のプロピル基、ブチル基等のアルキル基は、n-、sec-、tert-、iso-等の異性体を含む。

【0027】R^4は酸素原子と結合してOR基となって固体触媒成分（A）を構成する。固体触媒成分（A）にこのようなOR基が存在すると、固体触媒成分（A）において微細粒子の生成が抑制される傾向にある。このため、微細粒子による凝集が発生しにくく、全体として凝集のない均一な粒子の固体触媒成分（A）が得られ易い。即ち、固体触媒成分（A）中にOR基が存在すれば、得られる重合体の粒子性状の向上を図ることが可能である。従って、OR基は固体触媒成分（A）中に存在しなくても必ずしも問題とはならないが、より粒子性状の優れた重合体が必要な場合には、固体触媒成分（A）はOR基を含むことができる。即ち、一般式（1）においてOR基のマグネシウム原子に対するモル比（OR^4／Mg）を示すsの値は、0であっても構わないが、0より大きくても良い。しかしながら、OR基の量が多すぎると触媒活性が低下することから、その量には限界がある。通常、sが0．1を超えると触媒活性の低下が著しく実用的でなくなる。すなわち、本発明において、sは0．1以下であり、より高い触媒活性を安定的に得るためには、sは好ましくは0．05以下であり、より好ましくは0．01以下である。

【0028】本発明の固体触媒成分（A）は、塩素を必須成分として含む。掛かる塩素の効果は、アニオンとして、カチオンである金属原子M、マグネシウム原子及び硅素原子と結合し、固体触媒成分（A）において結晶構造の主たる骨格部分を形成することにある。従って、固体触媒成分（A）中に含まれる塩素原子の量は、金属原子M、マグネシウム原子及び硅素原子による正電荷の総量に対して当量に近いほど、固体触媒成分（A）の結晶構造の安定性は向上する。本発明では、該結晶構造の安定性を確保するためには、固体触媒成分（A）中に含まれる塩素原子の量は、正電荷の総量の少なくとも7割以上必要である。一方で、固体触媒成分（A）中に含まれる塩素原子の量が、金属原子M、マグネシウム原子及び

硅素原子による正電荷の総量に対して当量に近いほど、固体触媒成分（A）中に含まれるR^1、R^2、R^3、OR^4等の塩素原子以外の負電荷を有する基の量が減少し、固体触媒成分（A）のアルキル化等の機能が低下する。以上の理由により、塩素原子のマグネシウム原子に対するモル比（Cl／Mg）を示すtの値は、本発明においては以下の範囲にある。

【0029】

（kα＋2＋4β）×0．7≦t＜kα＋2＋4β）

但し、kはMの原子価である。前述のごとく、塩素原子の量が、正電荷の総量に対して当量に近づくほど、結晶の安定性が増すことから、tのより好適な範囲は、

（kα＋2＋4β）×0．8≦t＜kα＋2＋4β

であり、さらに好ましい範囲は、

（kα＋2＋4β）×0．9≦t＜kα＋2＋4β

である。

【0030】本発明の固体触媒成分（A）が電気的中性を満足するためには、固体触媒成分（A）中の正電価の総量と、負電化の総量とは一致しなければならない。即ち、次式に示すごとく

kα＋2＋4β＝p＋q＋r＋s＋t　〔但し、kはMの原子価である〕

でなければならない。

【0031】また、本発明のオレフィン重合用触媒は、固体触媒成分（A）を2種以上同時に用いることもできる。本発明の固体触媒成分（A）は、例えば下記成分（D）、（E）、（F）を接触させることにより得ることができる。（D）下記一般式（4）で示される炭化水素溶媒に可溶な有機マグネシウム成分、（以下、「有機マグネシウム成分（D）」あるいは単に「成分（D）」と称することがある。）

$MgM\gamma R^{11}_u R^{12}_v OR^{13}_w$　　（4）

（式中：Mは周期律表第1族ないし第13族に属する金属原子であり、R^{11}、R^{12}及びR^{13}は炭素数1～20の炭化水素基であり、γ、u、v及びwは次の関係を満たす数である。

【0032】$0≦\gamma≦2$、$0<u$、$0≦v$、$0≦w$

$k\gamma+2=u+v+w$

ただし、kは金属原子Mの原子価）

（E）下記一般式（5）で示されるSi-H結合を有するクロルシラン化合物（以下、「クロルシラン化合物（E）」あるいは単に「成分（E）」と称することがある。）

$Hx\ SiCly\ R^{15}_{4-(x+y)}$　（5）

（式中、R^{15}は炭素数1～20の炭化水素基であり、xとyとは次の関係を満たす数である。

【0033】$0<x$、$0<y$、$x+y≦4$　）

（F）下記一般式（6）で示される有機アルミニウム化合物（以下、「有機アルミニウム化合物（F）」或いは単に「成分（F）」と称することがある。）

$AlR^{16}_mZ^2_{3-m}$　　（6）

（式中：R^{16}は炭素数1～12の炭化水素基、Z^2は水素原子、ハロゲン原子、$-OR^{17}$基、$-OSiR^{18}_3$基、$-OAlR^{19}_2$基または$-SiR^{20}_3$基であり、R^{17}、R^{18}、R^{19}及びR^{20}はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、mは$0<m≦3$の関係を満たす数である）

本発明の有機マグネシウム成分（D）は、上記のごとく以下の一般式（4）で表わされる。

【0034】$MgM\gamma R^{11}_u R^{12}_v OR^{13}_w$　　（4）

一般式（4）において、Mは周期律表第1族ないし第13族に属する金属原子であり、R^{11}、R^{12}及びR^{13}は炭素数1～20の炭化水素基であり、γ、u、v及びwは次の関係を満たす数である。

$0≦\gamma≦2$、$0<u$、$0≦v$、$0≦w$

$k\gamma+2=u+v+w$

ただし、kはMの原子価である。

【0035】本発明の有機マグネシウム成分（D）は、例えば、先ず一般式R^{11}_2Mgで示される有機マグネシウム化合物と、一般式MR^{12}_k（但し、kはMの原子価である）または$MR^{12}_{k-1}H$（ただし、kはMの原子価である）で示される有機金属化合物とを、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の不活性炭化水素媒体中、室温～150℃の間で反応させ、さらに必要に応じてR^{13}で表わされる炭化水素基を有するアルコールと反応させることにより、または炭化水素溶媒に可溶なR^{13}で表わされる炭化水素基を有するヒドロカルビルオキシマグネシウム化合物と反応させることにより、得ることができる。

【0036】本発明の有機マグネシウム成分（D）は、一般式（4）に示すように、金属原子Mを含むことができる。有機マグネシウム成分（D）に含まれる金属原子Mとしては、一般式（1）の場合と同様に、周期律表第1族ないし第13族に属する金属元素が使用できる。該金属元素としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、亜鉛、ホウ素、アルミニウム等が挙げられる。上記例示の金属元素のうち、特にアルミニウム、亜鉛が好ましい。

【0037】本発明では、有機マグネシウム成分（D）中の金属原子Mの量が多くなるに従って、有機マグネシウム成分（D）とクロルシラン化合物（E）と有機アルミニウム化合物（F）との接触により得られる固体触媒成分（A）の粒径が、次第に小さくなる傾向にある。一般式（4）において金属原子Mに対するマグネシウム原子のモル比（M／Mg）を示すγの値が2よりも大きくなれば、有機マグネシウム成分（D）とクロルシラン化合物（E）と有機アルミニウム化合物（F）との接触により得られる固体触媒成分（A）の粒径が小さくなりすぎ、実用的でなくなる。従って、γは2以下であること

が必要であり、好ましくは1以下であり、より好ましくは0．5以下である。

【0038】本発明では、有機マグネシウム成分（D）に含まれる金属原子Mの量が少なくなる従って、有機マグネシウム成分（D）の炭化水素溶媒への溶解性が次第に低下する。特にγが0．01よりも小さくなると、この傾向が顕著になる。このため、γは0でも可溶化は可能であるが、できれば0．01以上であることが望ましい。γが0．01よりも小さくとも、R^{11}、R^{12}の炭素数を多くすることにより、有機マグネシウム成分（D）を炭化水素溶媒に可溶化することは可能である。ただし、この場合R^{11}、R^{12}の炭素数が多くなるほど溶液の粘性は高くなる傾向にあり、必要以上に炭素数を増すことは、溶液の取扱い上好ましくない。

【0039】本発明では、一般式（4）におけるR^{11}、R^{12}は、炭素数1～20の炭化水素基である。R^{11}、R^{12}の炭素数が20よりも多ければ、溶液の粘性が高くなり、溶液の取扱いに困難が生じる。本発明の炭素数1～20の炭化水素基であるR^{11}、R^{12}としては、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基、デシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基等が例示される。尚、上記例示のプロピル基、ブチル基等のアルキル基は、n-、sec-、tert-、iso-等の異性体を含む。

【0040】また、本発明で、一般式（4）における炭素数1～20の炭化水素基であるR^{13}は、具体的にはアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基である。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基、デシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基等が挙げられる。本発明では、特にアルキル基が好ましい。尚、上記例示のプロピル基、ブチル基等のアルキル基は、n-、sec-、tert-、iso-等の異性体を含む。

【0041】本発明のクロルシラン化合物（E）は、前述のごとく以下の一般式（5）で表される。

$Hx\ SiCly\ R^{15}_{4-(x+y)}$　（5）

〔式中、R^{15}は炭素数1～20の炭化水素基であり、xとyとは次の関係を満たす数である。

【0042】0＜x、0＜y、x＋y≦4　〕

一般式（5）において、炭素数1～20の炭化水素基であるR^{15}は、具体的には例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、さらに具体的には例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基、デシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基等が例示される。本発明では、該炭化水素基として、特に炭素数1～10のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の低級アルキル基は最も好ましい。

【0043】また、x及びyは、x＋y≦4の関係を満たす0より大きな数であり、特にyが2または3であることが好ましい。これらの化合物としては、例えば、HSiCl3、HSiCl2CH3、HSiCl2Et、HSiCl2(n-Bu)、HSiCl2(iso-Bu)、HSiCl2(n-C4H9)、HSiCl2C6H5、HSiCl2(4-Cl-Bu)、HSiCl2CH=CH2、HSiCl2CH2C6H5、HSiCl2(1-C10H7)、HSiCl2CH2CH=CH2、H2SiClCH3、H2SiClEt、HSiCl(CH3)2、HSiClEt2、HSiClCH3(iso-Bu)、HSiClCH3(C6H5)、HSiCl(C6H5)2等が挙げられる。本発明では、これらの化合物及びこれらの化合物から選ばれた化合物との混合物からなるクロルシラン化合物が使用される。本発明では、上記例示のクロルシラン化合物の内、トリクロルシラン、モノメチルジクロルシラン、ジメチルクロルシラン、エチルジクロルシラン等が好ましく、トリクロルシラン、モノメチルジクロルシランが特に好ましい。

【0044】尚、上記例の化学式において、記号Et及びBuは、それぞれエチル基及びブチル基を表わす。本発明の有機アルミニウム化合物（F）は、前述のごとく以下の一般式（6）で表わされる。

$AlR^{16}_mZ^2_{3-m}$　（6）

（式中：R^{16}は炭素数1～12の炭化水素基、Z^2は水素原子、ハロゲン原子、$-OR^{17}$基、$-OSiR^{18}_3$基、$-OAlR^{19}_2$基または$-SiR^{20}_3$基であり、R^{17}、R^{18}、R^{19}及びR^{20}はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、mは0＜m≦3の関係を満たす数である）

R^{16}は炭素数1～12の炭化水素基であり、例えば脂肪族炭化水素基である。そのような脂肪族炭化水素基としては、具体的には、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、アリル基、プロペニル基等が挙げられ、特にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が好ましい。

【0045】尚、本発明において、プロピル基、ブチル基等のアルキル基は、n-、iso-、sec-、tert-等の異性体を含む。Z^2は水素原子、ハロゲン原子、$-OR^{17}$基、$-OSiR^{18}_3$基、$-OAlR^{19}_2$基または$-SiR^{20}_3$基である。本発明の有機アルミニウム化合物（F）の具体例としては、トリアルキルアルミニウム化合物、水素化アルミニウムアルキル化合物、ハロゲン化アルミニウムアルキル化合物、ハイドロカルビルオキシアルミニウムアルキル化合物、シロキシ基含有アルミニウムアルキル化合物、アルミノキシ基含有アルミニウムアルキル化合物、シリル基含有アルミニウムアルキル化合物等が挙げられる。

【0046】一般式（6）においてAlR^{16}_3で表されるトリアルキルアルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、ト

リ-n- プロピルアルミニウム、トリ-iso- プロピルアルミニウム、トリ-n- ブチルアルミニウム、トリ-iso- ブチルアルミニウム、トリ-n- ヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウム、トリ-n- オクチルアルミニウム、トリ-n-デシルアルミニウム、トリ-n- ドデシルアルミニウム、トリ-n- ヘキサデシルアルミニウム等が挙げられる。

【００４７】一般式（６）においてＡｌR^{16}_{m}H3-mで表される水素化アルミニウムアルキル化合物としては、例えばジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等が挙げられる。一般式（６）におけるハロゲン化アルミニウムアルキル化合物としては、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウクロリド、ジ-n-プロピルアルミニウムクロリド、ジ-iso-プロピルアルミニウムクロリド、ジ-n- ブチルアルミニウムクロリド、ジ-iso-ブチルアルミニウムクロリド、ジ-n- ヘキシルアルミニウムクロリド、ジ-iso-ヘキシルアルミニウムクロリド、ジ（2-エチルヘキシル）アルミニウムクロリド、ジ-n- デシルアルミニウムクロリド、メチル-iso- ブチルアルミニウムクロリド、エチル-iso- ブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムアイオダイドなどのジアルキルアルミニウムハライド；イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、iso-プロピルアルミニウムセスキクロリド、iso-ブチルアルミニウムセスキクロリド、n-ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミド、iso-プロピルアルミニウムジクロリド、iso-ブチルアルミニウムジクロリド等のアルキルアルミニウムジハライド等が挙げられる。

【００４８】一般式（６）においてR7 n Al（OR^{17}）3-n で表されるハイドロカルビルオキシアルミニウムアルキル化合物としては、例えば、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジ-iso- プロピルアルミニウムメトキシド、ジ-iso-ブチルアルミニウムメトキシドなどが挙げられる。このようなハイドロカルビルオキシアルミニウムアルキル化合物は、通常トリアルキルアルミニウム化合物とカルビノールとを反応させることにより得ることができる。カルビノールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-またはiso-プロピルアルコール、n-またはiso-またはsec-またはtert- ブチルアルコール、n-またはiso-またはsec-またはtert- アミルアルコール、フェノール、クレゾール等が挙げられる。この場合、トリアルキルアルミニウムと反応させるカルビノールの比率は、トリアルキルアルミニウム１モルに対して０．１～１モルであり、好ましくは０．２～０．９モルの範囲が推奨される。

【００４９】一般式（６）においてR7 n Al（OSiR^{18}_{3}）3-n で表されるシロキシ基含有アルミニウムアルキル化合物としては、例えば、Et2 Al（OSiMe3）、（iso-Bu）2 Al（OSiMe3）、（iso-Bu）2 Al（OSiEt3）などが挙げられる。このようなシロキシ基含有アルミニウムアルキル化合物は、通常トリアルキルアルミニウム化合物とシラノールまたはシロキサンを反応させて用いることができる。

【００５０】この場合、シラノールとしては、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリプロピルシラノール、トリブチルシラノール、トリフェニルシラノールの他、クロルシランの加水分解物も使用でき、ポリシラノール類も使用できる。シロキサンとしては、メチルハイドロジェンポリシロキサン、エチルハイドロジェンポリシロキサン、プロピルハイドロジェンポリシロキサン、ブチルハイドロジェンポリシロキサン、フェニルハイドロジェンポリシロキサン、ジメチルポリシロキサン、メチルエチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等が挙げられる。

【００５１】トリアルキルアルミニウム化合物と反応させるシラノール若しくはシロキサンの比率は、トリアルキルアルミニウム１モルに対してＳｉ基準で０．１～２モルであり、好ましくは０．２～１．５モルであり、より好ましくは０．２～１．２モルの範囲が推奨される。一般式（６）においてR7 n Al（OAlR^{19}_{2}）3-n で表されるアルミノキシ基含有アルミニウムアルキル化合物としては、例えば、Et2 AlOAlEt2、（iso-Bu）2AlOAl（iso-Bu）2などが挙げられる。

【００５２】一般式（６）においてR7nAl（SiR20 3）3-nで表されるシリル基含有アルミニウムアルキル化合物としては、例えば、（iso-Bu）2AlSiMe3、（iso-Bu）2AlSiEt3 などが挙げられる。尚、本発明の化学式において、記号Ｍｅ、Ｅｔ及びＢｕは、それぞれメチル基、エチル基及びブチル基を表わす。

【００５３】本発明の成分（Ｆ）として例示の上記化合物は、単独で用いても構わないし、２種以上を併用して用いても構わない。本発明において、有機マグネシウム成分（Ｄ）とクロルシラン化合物（Ｅ）と有機アルミニウム化合物（Ｆ）との接触は、特に限定するものではないが、不活性炭化水素溶媒中で行うことが好ましい。そのような接触の方法としては、例えば、まず有機マグネシウム成分（Ｄ）、クロルシラン化合物（Ｅ）、有機アルミニウム化合物（Ｆ）をそれぞれ不活性炭化水素溶媒で希釈し、さらに別途用意した不活性炭化水素溶媒中へ該各希釈液を注入することにより、接触を行うことができる。

【００５４】該接触を行なう際に用いる不活性炭化水素溶媒としては、例えば、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂

肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、或いは1,2-ジクロルエタン、o-ジクロルベンゼン、ジクロルメタン等の塩素化炭化水素、或いはこれらの混合媒体等が挙げられる。

【００５５】接触の温度については、特に制限されるものではないが、４０℃以上ないし接触に使用した不活性炭化水素溶媒の沸点未満の温度範囲が好ましい。即ち、この温度範囲であれば、有機マグネシウム成分（D）とクロルシラン化合物（E）と有機アルミニウム化合物（F）との接触により、固体触媒成分（A）を速やか且つ効率的に得ることができる。

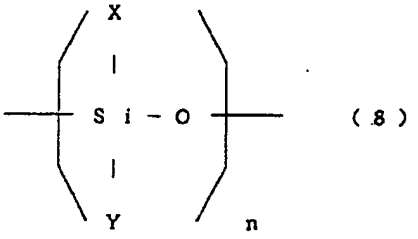
【００５６】成分（D）、成分（E）及び成分（F）の接触の順序は、特に限定されるものではなく、例えば成分（D）と成分（E）と成分（F）とを同時に接触させても良く、あるいはいずれか２種の成分をあらかじめ接触させた後残る１種の成分を接触させても良い。該接触を行なう際の、有機マグネシウム成分（D）とクロルシラン化合物（E）と有機アルミニウム化合物（F）との比率は、有機マグネシウム成分（D）のマグネシウム原子１モルに対してクロルシラン化合物（E）０．０１～１００モル、有機アルミニウム化合物（F）０．００１～１０モルであればよく、より好ましくは、有機マグネシウム成分（D）のマグネシウム原子１モルに対してクロルシラン化合物（D）０．１～１０モル、有機アルミニウム化合物（F）０．０１～２モルの範囲である。

【００５７】上記接触によって得られる固体触媒成分（A）は、濾別、デカンテーション等の公知の方法を用いて分離した後、不活性炭化水素溶媒を用いて充分に洗浄し、未反応物あるいは副生物等を除去することが好ましい。この際、不活性炭化水素溶媒で洗浄する前に、塩素化炭化水素溶媒を用いて洗浄することもできる。本発明では、成分（D）、成分（E）及び成分（F）の接触の際に、下記成分（G）を併用することができる。

（G）一般式（８）で示されるポリシロキサン成分（以下、『ポリシロキサン成分（G）』あるいは単に『成分（G）』と称することがある。）

【００５８】

【化１】



（８）

【００５９】（式中、X及びYは、水素、ハロゲン、炭素１～１２の炭化水素基であり、nは５～１００である。）

一般式（８）における炭素数１～１２の炭化水素基としては、具体的には例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、さらに具体的には例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基、デシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基等が例示される。本発明では、該炭化水素基として、特に炭素数１～８のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の低級アルキル基は最も好ましい。

【００６０】本発明で、成分（D）、成分（E）及び成分（F）の接触の際に、成分（G）を併用させる方法としては、特に限定されるものではないが、例えば成分（D）、成分（E）、成分（F）及び成分（G）を同時に接触させてもよいし、予め２～３種の成分を接触させた後残る成分を接触させてもよいし、４種の成分を２種の成分２グループに分けて各々別々に接触させた後さらに該接触物同志を接触させても構わない。

【００６１】本発明では、特に、予め成分（D）及び成分（G）を接触し、これに更に成分（E）を接触させて固体成分を得た後、該固体成分に成分（F）を接触させる方法が推奨される。成分（D）、成分（E）及び成分（F）の接触により得られる固体成分は、濾別、デカンテーション等の公知の方法により容易に分離できる。成分（D）、成分（E）、成分（F）及び成分（G）の接触を行なう際の溶媒、温度等の条件は、前述の成分（D）、成分（E）及び成分（F）の接触条件と同じでよい。

【００６２】このように成分（G）を用いることにより、得られる固体触媒成分（A）に含まれるアルミニウム原子の含量を増やすことが可能になる。これは、固体触媒成分（A）に取込まれる成分（F）の量が増加するためと考えられる。従って、成分（F）に含まれる炭化水素基R^{16}の固体触媒成分（A）における含量も、アルミニウム原子の含量が増えるに従って、増加する。このため成分（G）を用いる事は、固体触媒成分（A）中の炭化水素基特にアルキル基の含量を増やす場合に有効である。

【００６３】本発明の有機アルミニウム化合物（B）は、前述のごとく以下の一般式（２）で表わされる。

$AlR^5_nZ^1_{3-n}$　　（２）

（式中：R^5は炭素数１～２０の炭化水素基、Z^1は水素原子、ハロゲン原子、又はヒドロカルビルオキシ基であり、nは$0<n\leqq3$の関係を満たす数である）

R^5は炭素数１～２０の炭化水素基である。

【００６４】そのような炭化水素基としては、具体的には、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、アリル基、プロペニル基等が挙げられ、特にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が好ましい。尚、本発明における該炭化水素基は、n-、iso-、sec-、tert- 等の異性体を

含む。

【００６５】Z^1は水素原子、ハロゲン原子、又はヒドロカルビルオキシ基である。本発明の有機アルミニウム化合物（Ｂ）の具体例としては、例えばトリアルキルアルミニウム化合物、水素化アルミニウムアルキル化合物、ハロゲン化アルミニウムアルキル化合物、ハイドロカルビルオキシアルミニウムアルキル化合物等が挙げられる。

【００６６】一般式（２）にけるトリアルキルアルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリ-iso-プロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリ-iso-ブチルアルミニウム、トリ-n- ヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウム、トリ-n- オクチルアルミニウム、トリ-n- デシルアルミニウム、トリ-n- ドデシルアルミニウム、トリ-n- ヘキサデシルアルミニウム等が挙げられる。

【００６７】一般式（２）における水素化アルミニウムアルキル化合物としては、例えばジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等が挙げられる。一般式（２）におけるハロゲン化アルミニウムアルキル化合物としては、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウクロリド、ジ-n-プロピルアルミニウムクロリド、ジ-iso-プロピルアルミニウムクロリド、ジ-n-ブチルアルミニウムクロリド、ジ-iso-ブチルアルミニウムクロリド、ジ-n-ヘキシルアルミニウムクロリド、ジ-iso-ヘキシルアルミニウムクロリド、ジ（2-エチルヘキシル）アルミニウムクロリド、ジ-n-デシルアルミニウムクロリド、メチル-iso-ブチルアルミニウムクロリド、エチル-iso-ブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムアイオダイドなどのジアルキルアルミニウムハライド；イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、iso-プロピルアルミニウムセスキクロリド、iso-ブチルアルミニウムセスキクロリド、n-ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミド、iso-プロピルアルミニウムジクロリド、iso-ブチルアルミニウムジクロリド等のアルキルアルミニウムジハライド等が挙げられる。

【００６８】一般式（２）におけるハイドロカルビルオキシアルミニウムアルキル化合物としては、例えば、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジ-iso-プロピルアルミニウムメトキシド、ジ-iso-ブチルアルミニウムメトキシドなどが挙げられる。このようなハイドロカルビルオキシアルミニウムアルキル化合物は、通常トリアルキルアルミニウム化合物とカルビノールとを反応させることにより得ることができる。カルビノールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-またはiso-プロピルアルコール、n-またはiso-またはsec-またはtert-ブチルアルコール、n-またはiso-またはsec-またはtert-アミルアルコール、フェノール、クレゾール等が挙げられる。この場合、トリアルキルアルミニウムと反応させるカルビノールの比率は、トリアルキルアルミニウム１モルに対して０．１～１モルであり、好ましくは０．２～０．９モルの範囲が推奨される。

【００６９】尚、以上例示の化合物において、プロピル、ブチル等のアルキル基を含む化合物は、該アルキル基が上記例示の他に、n-、iso-、sec-、tert-等の該アルキル基の異性体であってもよい。また、本発明のオレフィン重合用触媒は、有機アルミニウム化合物（Ｂ）を２種以上同時に用いることもできる。

【００７０】本発明においては、固体触媒成分（Ａ）と遷移金属化合物（Ｃ）のみでも触媒活性を発現し得る。しかし、本発明の触媒では、有機アルミニウム成分（Ｂ）が存在することにより、より重合活性が向上する。このような効果が得られる理由は、詳細は不明であるが、例えば一つの仮説として、有機アルミニウム成分（Ｂ）が遷移金属化合物（Ｃ）のアルキル化に対して何等かの役割を果していることが考えられる。また有機アルミニウム成分（Ｂ）の重合系内での不純物キラーとしての役割も見逃せないであろう。いずれにしろ本発明の触媒では、有機アルミニウム成分（Ｂ）が存在すれば、触媒作用をより効果的、効率的に得ることができる。

【００７１】本発明の周期律表第４族の遷移金属化合物から選ばれた少なくとも一種の遷移金属化合物（Ｃ）は、前述のごとく以下の一般式（３）で表すことができる。

$$R^6{}_z\ R^7{}_a\ R^8{}_b\ R^9{}_c\ R^{10}{}_d\ M \qquad (3)$$

〔式中：Ｍはジルコニウム、チタンおよびハフニウムよりなる群から選ばれる遷移金属であり；R^7 はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子、または窒素、リン、砒素、アンチモンまたはビスマスをヘテロ原子として含む炭素数１～４の複素５員環配位子、または窒素、リンまたは酸素が配位座を占めるヘテロ３座配位子であり、これらの配位子の各々は置換されていないか、あるいは炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数１～２０のアルキル基が少なくとも一個の炭素数６～２０のアリール基で置換されたアラルキル基、および炭素数６～２０のアリール基が少なくとも一個の炭素数１～２０のアルキル基で置換されたアルキルアリール基よりなる群から選ばれる少なくとも一個の置換基で置換されており、この場合１つの置換基が配位子の少なくとも２つの部分を置換していてもよく、さらにアルキル基は直鎖状、分岐状または環状であり、また上

記置換基は少なくとも１つが酸素、窒素、硫黄またはリンを介して配位子と結合していてもよく、さらにまた置換基を構成する炭素の少なくとも１個が珪素であってもよい；R^8 、R^9 およびR^{10}は、各々独立に、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子、窒素、リン、砒素、アンチモンまたはビスマスをヘテロ原子として含む炭素数１～４の複素５員環配位子、窒素、リンまたは酸素が配位座を占めるヘテロ３座配位子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数１～２０のアルキル基が少なくとも一個の炭素数６～２０のアリール基で置換されてなるアラルキル基、炭素数６～２０のアリール基が少なくとも一個の炭素数１～２０のアルキル基で置換されてなるアルキルアリール基、-ＳＯ３Ｒ（Ｒは、置換されていないか、または少なくとも１個のハロゲンで置換された炭素数１～８の炭化水素基）、ハロゲン原子、または水素原子であり、この場合アルキル基は直鎖状、分岐状または環状であり、またアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基は酸素、窒素、硫黄またはリンを介して遷移金属と結合するヘテロ原子配位子を形成していてもよく、またアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基を構成する炭素の少なくとも１個は珪素であってもよく、またシクロペンタジエニル骨格を有する配位子、および窒素、リン、砒素、アンチモンまたはビスマスをヘテロ原子として含む炭素数１～４の複素５員環配位子、および窒素、リンまたは酸素が配位座を占めるヘテロ３座配位子の各々は、置換されていないか、あるいは炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数１～２０のアルキル基が少なくとも一個の炭素数６～２０のアリール基で置換されてなるアラルキル基、および炭素数６～２０のアリール基が少なくとも一個の炭素数１～２０のアルキル基で置換されてなるアルキルアリール基よりなる群から選ばれる少なくとも一個の置換基で置換されており、この場合１つの置換基が配位子の少なくとも２つの部分を置換していてもよく、さらにアルキル基は直鎖状、分岐状または環状であり、また上記置換基は少なくとも１つが酸素、窒素、硫黄またはリンを介して配位子と結合していてもよく、さらにまた置換基を構成する炭素の少なくとも１個が珪素であってもよい；ａは１以上の整数であり、ｂ、ｃ、ｄは０～３の整数であるが、但しａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＝４であり；R^7、R^8、R^9およびR^{10}の各々は遷移金属Ｍに結合しており；R^6 は、R^8 、R^9 およびR^{10}から選ばれる１個とR^7 とを結合する炭素数１～２０のアルキレン基、炭素数１～２０の置換アルキレン基、炭素数１～２０のアルキリデン基、シリレン基、またはシリレン基が炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数１～２０のアルキル基が少なくとも一個の炭素数６～２０のアリール基で置換されたアラルキル基、および炭素数６～２０のアリール基が少なくとも一個の炭素数１～２０のアルキル基で置換されたアルキルアリール基よりなる群から選ばれる少なくとも一個の置換基で置換されてなる置換シリレン基であり；そして、ｚは０または１である。）

本発明においては、一般式（３）におけるR^7がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、R^8、R^9およびR^{10}のうち１個がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子、ヘテロ３座配位子またはヘテロ原子配位子R^7である遷移金属化合物が好ましく用いられる。即ち、例えば、R^7 およびR^8 がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子である遷移金属化合物であり、R^7 がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子でR^8 がヘテロ３座配位子である遷移金属化合物であり、R^7 がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子でR^8 がヘテロ原子配位子である遷移金属化合物等である。これらの配位子は、メチレン、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、ジフェニルメチレン等の置換アルキレン基、イソプロピリデンなどのアルキリデン基、シリレン基またはジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレンなどの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。また、R^9 およびR^{10}はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基、ＳＯ３Ｒまたは水素原子である。本発明では、R^9 およびR^{10}は、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子等が特に好ましい。

【００７２】本発明において、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子の例としては、シクロペンタジエニル基またはメチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基等のアルキル置換シクロペンタジエニル基あるいはインデニル基、４，５，６，７-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などを挙げることができる。これらの基はハロゲン原子、トリアルキルシリル基などが置換していてもよく、さらには結合座となりうるヘテロ原子が置換していてもよい。

【００７３】本発明において、窒素、リン、砒素、アンチモンまたはビスマスをヘテロ原子として含む炭素数１～４の複素５員環配位子の例としては、ピローリル基、ホスホーリル基、アルソーリル基、スチボーリル基、ビスモーリル基等を挙げることができる。また、本発明において、窒素、リンまたは酸素が配位座を占めるヘテロ３座配位子は、具体的にはトリスピラゾリルボレート骨

格を有する配位子、またはトリスホスフォラニルメタニド骨格を有する配位子を言う。このようなヘテロ３座配位子の例としては、ヒドロトリスピラゾリルボレート基、トリスビスフェニルオキソホスホラニルメタニド基、などを挙げることができる。

【００７４】さらに、アルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基が酸素、窒素、硫黄またはリンを介して遷移金属と結合するヘテロ原子配位子を形成している場合の該ヘテロ原子配位子の例としては、ｔｅｒｔ-ブチルアミド基、メチルアミド基、エチルアミド基、ベンジルアミド基、メトキシフェニルアミド基、フェニルホスフィド基等を挙げることができる。

【００７５】また本発明のハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが例示される。また本発明の-ＳＯ3Ｒで表される配位子は、Ｒが置換されていないか、又はハロゲンで置換されている炭素数１～８の炭化水素基、好ましくは、炭素数１～８の直鎖状、分岐状または環状アルキル基、または炭素数６～８のアリール基であり、その具体的な例としては、p-トルエンスルホナト基、メタンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基などを挙げることができる。

【００７６】以下に、式（１）におけるＭがジルコニウムである場合の、具体的な遷移金属化合物を例示する。すなわち例えば、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（インデニル）ジルコニウムジブロミド、ビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）ビス（４，５，６，７-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジブロミド、エチレンビス（インデニル）ジメチルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）ジフェニルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）メチルジルコニウムモノクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、エチレンビス（４，５，６，７-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、メチレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、メチレンビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、メチレンビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、メチレンビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、メチレンビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、メチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、メチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、メチレンビス（４，５，６，７-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、メチレン（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ジメチルシリレンビス（４，５，６，７-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルエチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（プロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルプロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、ビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ヘキシルシクロペンタジエニル）ジルコニ

ウムジクロリド、ビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（テトラメチルホスホーリル）ジルコニウムジクロリド、ビス（3，4-ジメチルホスホーリル）ジルコニウムジクロリド、ヒドロトリスピラゾリルボレートシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、トリス（ジフェニルオキソフォスフォラニル）メタニドシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、ヒドロトリスピラゾリルボレートジルコニウムトリクロリド、トリス（ジフェニルオキソフォスフォラニル）メタニドジルコニウムトリクロリド、ヒドロトリス（3，5-ジメチルピラゾーリル）ボレートジルコニウムトリクロリド、トリス（ジフェニルオキソフォスフォラニル）メタニドペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド等である。

【００７７】なお、上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は１，２-および１，３-置換体を含み、三置換体は１，２，３-および１，２，４-置換体を含む。またプロピル、ブチルなどのアルキル基は、ｎ-、ｉｓｏ-、ｓｅｃ-、ｔｅｒｔ-などの異性体を含む。また、本発明では上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウム金属を、チタン金属またはハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることができる。

【００７８】また、本発明の式（１）で表される遷移金属化合物のさらなる例として、（ｔｅｒｔ-ブチルアミド）（テトラメチル-η5 -シクロペンタジエニル）-１，２-エタンジイルジルコニウムジクロリド、（ｔｅｒｔ-ブチルアミド）（テトラメチル-η5-シクロペンタジエニル）-１，２-エタンジイルチタンジクロリド、（ｔｅｒｔ-ブチルアミド）（テトラメチル-η5 -シクロペンタジエニル）メチレンジルコニウムジクロリド、（ｔｅｒｔ-ブチルアミド）（テトラメチル-η5 -シクロペンタジエニル）メチレンチタンジクロリド、（ｔｅｒｔ-ブチルアミド）（テトラメチル-η5 -シクロペンタジエニル）メチレンジルコニウムジメチル、（ｔｅｒｔ-ブチルアミド）（テトラメチル-η5 -シクロペンタジエニル）メチレンチタンジメチル、（ｔｅｒｔ-ブチルアミド）（テトラメチル-η5-シクロペンタジエニル）イソプロピリデンジルコニウムジクロリド、（ｔｅｒｔ-ブチルアミド）（テトラメチル-η5-シクロペンタジエニル）イソプロピリデンチタンジクロリド、（ｔｅｒｔ-ブチルアミド）（テトラメチル-η5-シクロペンタジエニル）イソプロピリデンジルコニウムジメチル、（ｔｅｒｔ-ブチルアミド）（テトラメチル-η5-シクロペンタジエニル）イソプロピリデンチタンジメチル、（ｔｅｒｔ-ブチルアミド）（テトラメチル-η5-シクロペンタジエニル）-１，２-エタンジイルジルコニウムジメチル、（ｔｅｒｔ-ブチルアミド）（テトラメチル-η5-シクロペンタジエニル）-１，２-エタンジイルチタンジメチル、（メチルアミド）（テトラメチル-η5-シクロペンタジエニル）-１，２-エタンジイルジルコニウムジクロリド、（メチルアミド）（テトラメチル-η5-シクロペンタジエニル）-１，２-エタンジイルチタンジクロリド、（メチルアミド）（テトラメチル-η5-シクロペンタジエニル）-１，２-エタンジイルジルコニウムジベンジル、（メチルアミド）（テトラメチル-η5-シクロペンタジエニル）-１，２-エタンジイルチタンジメチル、（メチルアミド）ジメチル（テトラメチル-η5-シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリド、（メチルアミド）ジメチル（テトラメチル-η5-シクロペンタジエニル）シランジルコニウムジクロリド、（エチルアミド）（テトラメチル-η5 -シクロペンタジエニル）-メチレンチタンジクロリド、（エチルアミド）（テトラメチル-η5 -シクロペンタジエニル）-メチレンチタンジメチル、（ｔｅｒｔ-ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル-η5-シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリド、（ｔｅｒｔ-ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル-η5-シクロペンタジエニル）シランジルコニウムジクロリド、（ｔｅｒｔ-ブチルアミド）ジベンジル（テトラメチル-η5-シクロペンタジエニル）シランジルコニウムジベンジル、（ｔｅｒｔ-ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル-η5 -シクロペンタジエニル）シランジルコニウムジベンジル、（ベンジルアミド）ジメチル（テトラメチル-η5 -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリド、（ベンジルアミド）ジメチル（テトラメチル-η5-シクロペンタジエニル）シランチタンジフェニル、（フェニルホスフイド）ジメチル（テトラメチル-η5 -シクロペンタジエニル）シランジルコニウムジベンジル、（フェニルホスフイド）ジメチル（テトラメチル-η5 -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリド、（フェニルホスフイド）ジメチル（テトラメチル-η5-シクロペンタジエニル）シランジルコニウムジクロリド、（2-メトキシフェニルアミド）ジメチル（テトラメチル-η5 -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリド、（4-フルオロフェニルアミド）ジメチル（テトラメチル-η5 -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリド、（（2，6-ジ（1-メチルエチル）フェニル）アミド）ジメチル（テトラメチル-η5 -シクロペンタジエニル）アミドチタンジクロリド、（4-メトキシフェニルアミド）ジメチル（テトラメチル-η5-シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリド、（テトラメチル-η5-シクロペンタジエニル）ジメチル（1-メチルエトキシ）シランチタントリクロリド、1-（ｔｅｒｔ-ブチルアミド）-2-（テトラメチル-η5-シクロペンタジエニル）-１，１，２，２-テトラメチルジシランチタンジクロリド、1-（ｔｅｒｔ-ブチルアミド）-2-（テトラメチル-η5-シクロペンタジエニル）-１，１，２，２-テトラメチ

ルジシランジルコニウムジクロリド、（ｔｅｒｔ-ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル-η5 -シクロペンタジエニル）シランジルコニウムジメチル、（ｔｅｒｔ-ブチルアミド）ジメチル（η5-シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリド、（ｔｅｒｔ-ブチルアミド）ジメチル（η5 -シクロペンタジエニル）シランジルコニウムジクロリド、（アニリド）ジメチル（テトラメチル-η5-シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリド、（アニリド）ジメチル（テトラメチル-η5 -シクロペンタジエニル）シランジルコニウムジクロリド等を挙げることができる。

【００７９】上記したように、本発明の触媒の成分（Ａ）である遷移金属化合物は、多座配位子または単座配位子を含有する遷移金属化合物である。そのうち、多座配位子を含む遷移金属化合物の詳細については、例えば、ＥＰ０６１７０５２Ａ（ヨーロッパ公開番号）を参照することができる。本発明では、成分（Ｃ）を適切に選択することにより、重合体の分子量、共重合体組成等を任意に制御することが可能になる。

【００８０】さらに本発明において、少なくとも２種以上の成分（Ｃ）を適切に選択することにより、分子量、共重合体組成、分子量分布、共重合体組成分布、長鎖分岐等、幅広く重合体の分子構造を制御することが可能になり、より効果的である。このように重合体の分子構造を制御することにより、重合体の物性、たとえば溶融張力、メルトストレングス、剛性、強度、耐衝撃強度、耐環境応力亀裂性、押出成形性、バブル安定性、スウェル性、耐溶剤性、透明性等の物性を制御することが可能になる。

【００８１】以上詳述した成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）を含む本発明の触媒を用いて、オレフィンを有利に重合することができる。オレフィンの重合を本発明の触媒の存在下で行なう具体的な態様について説明する。本発明で成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）を用いる場合には、予め不活性炭化水素溶媒に分散、あるいは溶解させておくことができる。このような不活性炭化水素溶媒としては、具体的には、例えば、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；エチルクロライド、クロルベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物等を挙げることが出来る。

【００８２】本発明で成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）を組み合わせる方法としては、例えば、成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）を、重合系内へ各々別々に導入する方法、あるいは成分（Ａ）と成分（Ｂ）と成分（Ｃ）との接触混合物を重合系内へ導入する方法、成分（Ａ）と成分（Ｃ）の接触混合物と成分（Ｂ）を別々に重合系内へ導入する方法、あるいは成分（Ａ）と成分（Ｂ）の接触混合物と成分（Ｃ）を別々に重合系内へ導入する方法等を採用することができ、このような方法により高い活性を実現できると同時に、そのような高い活性を安定的に維持することが可能である。

【００８３】成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）を重合に先立って予め接触させる場合、特に限定されるものではないが、該接触時の温度は、０℃以上ないし、接触時に用いる不活性炭化水素溶媒の沸点以下の温度が推奨される。本発明のオレフィン重合用触媒が含む成分（Ａ）、成分（Ｂ）及び成分（Ｃ）の比率は、成分（Ａ）１ｇに対して、成分（Ｂ）は０．１～５００ミリモルの範囲であり、好ましくは１～１００ミリモルの範囲であり、成分（Ｃ）は０．０１～１０００ミリモルの範囲であり、好ましくは０．０５～５００ミリモルの範囲であり、さらに好ましくは０．１～１００ミリモルの範囲である。

【００８４】このようなオレフィン重合用触媒を用いて、炭素数３～２０のα-オレフィンおよび炭素数３～２０の環状オレフィンよりなる群から選ばれる少なくとも１種のオレフィンを重合させるか、または該少なくとも１種のオレフィンと式$H_2C=CHR^{21}$（式中、R^{21}は炭素数６～２０のアリール基である。）で表わされる化合物または炭素数４～２０の直鎖状、分岐状または環状ジエンとを共重合させることができる。

【００８５】炭素数３～２０のα-オレフィンは、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、及び1-エイコセンよりなる群から選ばれ、炭素数３～２０の環状オレフィンが、例えば、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、及び2-メチル-1．4，5．8-ジメタノ-1，2，3，4，4ａ，5，8，8ａ-オクタヒドロナフタレンよりなる群から選ばれ、一般式$H_2C=CHR^{21}$（式中R^{21}は炭素数６～２０のアリール基である。）で表わされる化合物が、例えば、スチレンであり、炭素数４～２０の直鎖状、分岐状または環状ジエンが、例えば、1，3-ブタジエン、1，4-ペンタジエン、1，5-ヘキサジエン、1，4-ヘキサジエン、及びシクロヘキサジエンよりなる群から選ばれる。

【００８６】本発明の触媒は、又、エチレンを単独重合、またはエチレンと式$H_2C=CHR^{22}$（式中、R^{22}は炭素数１～１８のアルキル基または炭素数６～２０のアリール基であり、アルキル基は直鎖状、分岐状、または環状である。）で表わされる化合物、炭素数３～２０の環状オレフィン、および炭素数４～２０の直鎖状、分岐状または環状ジエンよりなる群から選ばれる少なくとも１種とを共重合させるのに有利に用いることができ

る。

【００８７】この場合、式H2 C＝CHR^{22}（式中、R^{22}は炭素数１～１８のアルキル基または炭素数６～２０のアリール基であり、アルキル基は直鎖状、分岐状または環状である。）で表わされる化合物が、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、ビニルシクロヘキサン、及びスチレンよりなる群から選ばれ、炭素数３～２０の環状オレフィンが、例えば、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、及び2-メチル-1．4，5．8-ジメタノ-1，2，3，4，4a，5，8，8a-オクタヒドロナフタレンよりなる群から選ばれ、炭素数４～２０の直鎖状、分岐状または環状ジエンが、例えば、1，3-ブタジエン、1，4-ペンタジエン、1，5-ヘキサジエン、1，4-ヘキサジエン、及びシクロヘキサジエンよりなる群から選ばれる。

【００８８】エチレンと上記したコモノマーとの共重合により、エチレン重合体の密度や物性を制御可能である。本発明によるオレフィンの重合は、懸濁重合法、気相重合法、溶液重合法あるいは高圧重合法いずれにおいても実施でき、特に懸濁重合法及び気相重合法において効果的である。

【００８９】懸濁重合法においては、不活性炭化水素溶媒を用いることができ、さらにオレフィン自身を溶媒として用いることもできる。懸濁重合法に用いる不活性炭化水素溶媒としては、具体的には、例えば、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；エチルクロライド、クロルベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物等を挙げることが出来る。

【００９０】このような、本発明のオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合における触媒フィード量は、例えば1時間当たりに得られるポリマーの重量に対して成分（A）が１ｗｔ%～0.０００１ｗｔ%となるように重合系中の触媒濃度を調整することが望ましい。また重合温度は、通常、0℃以上、好ましくは５０℃以上、より好ましくは６０℃以上であり、且つ３００℃以下、好ましくは２００℃以下、より好ましくは１００℃以下の範囲である。重合圧力は、通常、常圧～３０００ｋｇ／ｃｍ^2、好ましくは2～２００ｋｇ／ｃｍ^2、より好ましくは5～５０ｋｇ／ｃｍ^2の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができる。

【００９１】また、本発明のオレフィン重合用触媒を用いる場合、重合を反応条件の異なる２段以上に分けて行なえば、分子量分布、コモノマー分布等の制御に特に効果的である。さらに、得られるオレフィン重合体の分子量は、例えば重合系に水素を存在させるか、あるいは重合温度を変化させることによって調節することができる。

【００９２】なお、本発明では、オレフィン重合用触媒は、上記のような各成分以外にもオレフィン重合に有用な他の成分を含むことができる。本発明のオレフィン重合用触媒は、懸濁重合法、気相重合法、溶液重合法等の各種オレフィン重合法に適用でき、高い重合活性で、粒子性状に優れたオレフィン重合体をアルミノキサンを用いず安価に製造することができ、その工業的価値は極めて高い。

【００９３】

【実施例】以下、実施例に基づき、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。又本発明においては、１９０℃で2．１６ｋｇの荷重下に測定したＭＦＲをＭＩとし、１９０℃で２１．６ｋｇの荷重下に測定したＭＦＲをＨＭＩとする。

【００９４】尚、本発明においてエチレン系重合体の物性は以下の様にして測定される。［n-デカン可溶成分量］本発明により得られたエチレン系重合体中の低分子量のワックス分であるn-デカン可溶成分量は、該重合体約３ｇをn-デカン４５０ｍｌに加え、１４５℃で溶解させた後、２３℃まで冷却し、濾過によりn-デカン不溶部を除き、濾液よりn-デカン可溶部を回収することにより測定した。［密度］１９０℃における2．１６ｋｇ荷重でのＭＦＲ測定時に得られるストランドを１２０℃で1時間熱処理し、1時間かけて室温まで徐冷した後、密度勾配管で測定した。［平均粒径及び微粉量］重合体の平均粒径及び１００μｍ以下の微粉量は篩いにより測定した。

【００９５】

【実施例１】

［固体触媒成分（A）の調整］；充分に窒素置換した５００ｍｌのフラスコに、ヘキサン２００ｍｌを入れ、さらにブチルエチルマグネシウム５０ミリモル及びトリエチルアルミニウム７ミリモルを加えて混合し、有機溶媒に可溶な有機マグネシウム成分（D）５０ミリモルを得た。

【００９６】さらに充分に窒素置換した５００ｍｌのフラスコにヘキサン２００ｍｌを入れ、これに上記手順で得られた有機マグネシウム成分（D）３０ミリモルとジクロルシラン３０ミリモルとトリメチルアルミニウム３０ミリモルとを加えて撹拌したところ白色の沈殿物が析出した。かかる沈殿物を窒素雰囲気下で濾別、洗浄して、固体触媒成分（A）約３ｇを得た。

【００９７】得られた固体触媒成分（A）を分析し組成

を調べたところ、固体触媒成分（A）中のマグネシウム１モルに対して、アルミニウムが０．０１モル以下、硅素０．０２モル、メチル基０．０２モル、エチル基０．０６モル、ブチル基０．０６モル及び塩素１．９１モルが含まれていることが判った。

［重合］；上記のごとく調整した固体触媒成分（A）１ｇと、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド２５マイクロモルとをヘキサン中で混合した。この際、白色であった固体触媒成分（A）の色が、黄色に着色した。

【００９８】一方、充分に窒素置換した内容積１．６リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン０．８リットルとトリイソブチルアルミニウム０．３ミリモルとを入れ、さらに1-ヘキセンを６０ミリリットル添加した。その後、エチレンを導入して全圧を７ｋｇ／ｃｍ^2-Gとし、系内の温度を６５℃とした。このオートクレーブに、先に用意した固体触媒成分（A）とビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドとの混合物を２０ｍｇ添加し、直ちに系内の温度を７０℃に上げ、重合を開始した。

【００９９】その後、エチレンを補給し、全圧を７ｋｇ／ｃｍ^2-Gに保ちつつ、７０℃で１時間重合を行った。重合終了後、ポリマーを濾過し、メタノールで洗浄した後、５０℃で１晩乾燥した。尚重合反応器の壁面等にはポリマーの付着等は認められなかった。かかる重合の結果、１９０℃でＭＩが０．８１ｇ／１０分であり、ＨＭＩが１４．１ｇ／１０分であり、密度が０．９２６ｇ／ｃｍ^3であり、２３℃でのデカン可溶分が０．１重量%以下であり、嵩密度が０．３０ｇ／ｃｍ^3であり、ポリマー平均粒径が４４０μｍであり、１００μｍ以下の微粉ポリマー量が０．１重量%よりも少ないエチレン-ヘキセン共重合体３８ｇを得た。

【０１００】

【実施例２～４】実施例１で得られた固体触媒成分（A）を用い、遷移金属化合物の種類及び使用量、1-ヘキセンの使用量、分子量調節剤としての水素の添加量、重合温度等を変えた他は、実施例１と同様の手順で重合を行った。上記の各実施例の実施条件及び重合結果を表１及び表２に示す。

【０１０１】

【実施例５】

［固体触媒成分（A）の調整］；実施例１と同様にして、有機溶媒に可溶な有機マグネシウム成分（D）を得た。このようにして得られた有機マグネシウム成分（D）３０ミリモルとヒドロメチルシロキサン３０ミリモルとをヘキサン溶液２００ｍｌ中で混合し、これにトリクロルシラン３０ミリモルを加え、白色沈殿物として固体成分約３ｇを得た。この固体成分にさらにトリイソブチルアルミニウム１０ミリモルを接触させて、該固体成分のみを濾別、洗浄し、固体触媒成分（A）を得た。

【０１０２】このようにして得られた固体触媒成分（A）を分析し組成を調べたところ、固体触媒成分（A）中のマグネシウム１モルに対して、アルミニウムが０．０５モル、硅素０．０２モル、エチル基０．０４モル、ブチル基０．２１モル及び塩素１．９３モルが含まれていることが判った。

［重合］上記のごとく調整した固体触媒成分（A）１ｇと、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド１００マイクロモルとをヘキサン中で混合した。この際、白色であった固体触媒成分（A）の色が、黄色に着色した。

【０１０３】一方、充分に窒素置換した内容積１．６リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン０．８リットルとトリイソブチルアルミニウム０．３ミリモルとを入れ、さらに1-ヘキセンを１６０ミリリットル添加した。その後、エチレンを導入して全圧を７ｋｇ／ｃｍ^2-Gとし、系内の温度を６５℃とした。このオートクレーブに、先に用意した固体触媒成分（A）とビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドとの混合物を１０ｍｇ添加し、直ちに系内の温度を７０℃に上げ、重合を開始した。

【０１０４】その後、エチレンを補給し、全圧を７ｋｇ／ｃｍ^2-Gに保ちつつ、７０℃で１時間重合を行った。重合終了後、ポリマーを濾過し、メタノールで洗浄した後、５０℃で１晩乾燥した。尚重合反応器の壁面等にはポリマーの付着等は認められなかった。かかる重合の結果、ＭＩが０．８４ｇ／１０分であり、ＨＭＩが１４．６ｇ／１０分であり、密度が０．９２８ｇ／ｃｍ^3であり、２３℃でのデカン可溶分が０．１重量%以下であり、嵩密度が０．３２ｇ／ｃｍ^3であり、ポリマー平均粒径が４８０μｍであり、１００μｍ以下の微粉ポリマー量が０．１重量%よりも少ないエチレン-ヘキセン共重合体３６ｇを得た。

【０１０５】

【実施例６～１１】実施例１で得られた固体触媒成分（A）を用い、1-ヘキセンの使用量、遷移金属化合物の種類及び使用量等を変えた他は、実施例１と同様の手順で重合を行った。上記の各実施例の実施条件を表１に、重合結果を表２に示す。

【０１０６】尚、表中の略号は、以下に示す内容を表わす。

Me ；メチル基

Et ；エチル基

Bu ；ブチル基（n-, iso-などの異性体を含む）

(nBuCp)2ZrCl2 ；ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド

(nBuMeCp)2ZrCl2 ；ビス（n-ブチルメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド

(Me2Cp)2ZrCl2 ；ビス（1,3-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド

(Ind)2ZrCl2 ;ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドリド
CGC；（第3級ブチルアミド）ジメチル（テトラメチルーη5-シクロペンタジエニル）シランチタンジクロリド
TEA；トリエチルアルミニウム
TIBA；トリイソブチルアルミニウム

【0107】
【表1】

	成分[A]		成分[B]		成分[C]		重合条件				
							コモノマー		水素	温度	時間
	種類	mg	種類	mmol	種類	μmol	種類	ml	ml	℃	HR
実施例1	Mg(Al)α(Si)β(Me)p(Et)q(Bu)r(Cl)t	20	TIBA	0.3	(nBuCp)2ZrCl2	0.30	1-ヘキセン	60	0	70	1
2	α<0.01, β=0.02		TIBA	0.3	(nBuCp)2ZrCl2	0.30	無し	0	0	70	1
3	p=0.02, q=0.06, r=0.06, t=1.91		TIBA	0.3	(nBuMeCp)2ZrCl2	0.30	無し	0	0	80	1
4			TIBA	0.3	(Me2Cp)2ZrCl2	0.30	1-ヘキセン	30	30	85	1
5	Mg(Al)α(Si)β(Et)p(Bu)q(Cl)t	10	TIBA	0.3	(nBuCp)2ZrCl2	1.00	1-ヘキセン	60	0	70	1
6	α=0.05, β=0.02		TIBA	0.3	(nBuCp)2ZrCl2	1.00	無し	0	0	70	1
7	p=0.04, q=0.21, t=1.93		TIBA	0.3	(Me2Cp)2ZrCl2	1.00	1-ヘキセン	60	0	70	1
8			TIBA	0.3	(Me2Cp)2ZrCl2	1.00	1-ヘキセン	30	10	80	1
9			TIBA	0.3	(Me2Cp)2ZrCl2	1.00	1-ヘキセン	30	30	80	1
10			TIBA	0.3	(Ind)2ZrCl2	1.00	1-ヘキセン	20	0	70	1
11			TIBA	0.3	CGC	1.00	1-オクテン	20	0	90	1

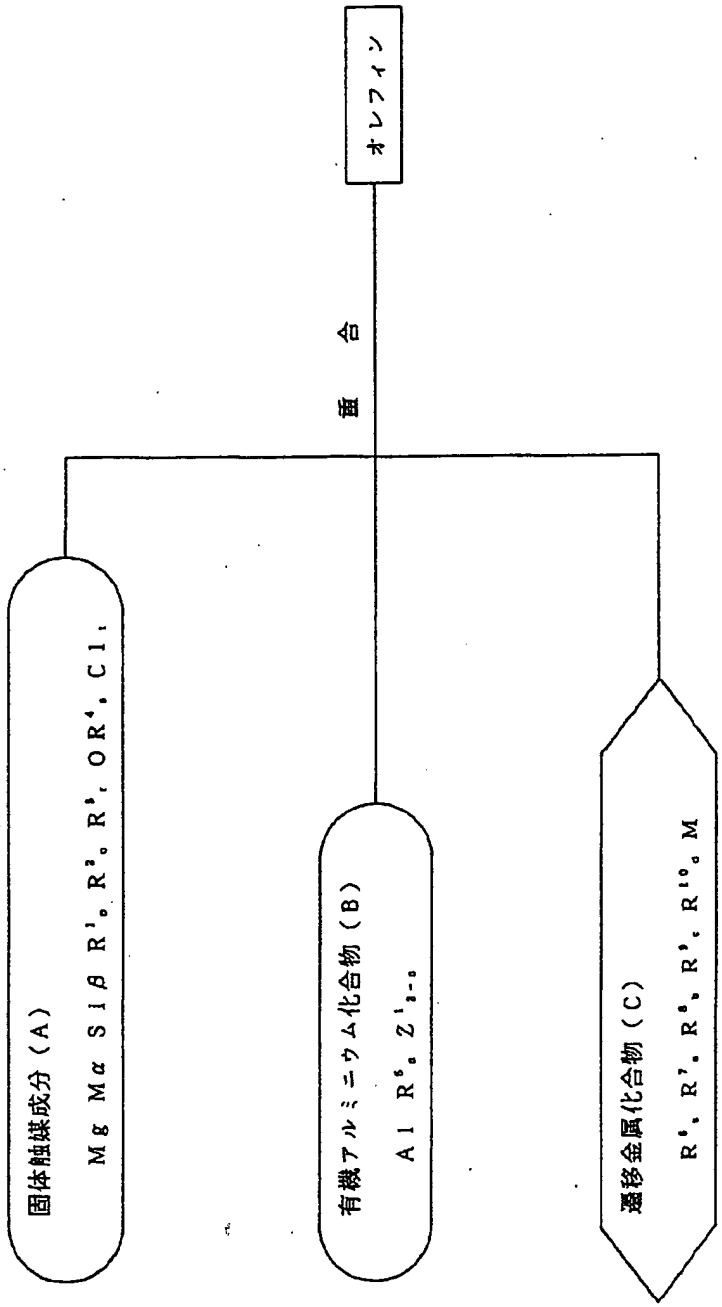
【0108】
【表2】

	収量	重合体の性質						
		MI	HMI	密度	デカン溶分	嵩密度	粒径	<100μm
	g	g/10m	g/10m	g/cm3	wt%	g/cm3	μm	wt%
実施例1	38	0.81	14.10	0.926	<0.1	0.30	440	<0.1
2	31	0.15	2.49	0.947	<0.1	0.27	410	<0.1
3	15	ND	0.61	0.945	<0.1	0.26	390	<0.1
4	21	0.16	7.26	0.934	<0.1	0.36	650	<0.1
5	36	0.84	14.60	0.928	<0.1	0.32	480	<0.1
6	27	0.16	2.67	0.949	<0.1	0.29	450	<0.1
7	18	ND	0.08	0.923	<0.1	0.31	520	<0.1
8	39	ND	0.33	0.922	<0.1	0.28	550	<0.1
9	19	0.14	8.61	0.933	<0.1	0.35	510	<0.1
10	21	0.08	1.58	0.928	<0.1	0.34	500	<0.1
11	10	ND	0.03	0.921	<0.1	0.30	410	<0.1

【0109】
【発明の効果】本発明のオレフィン重合用触媒は、懸濁重合法、気相重合法、溶液重合法等の各種オレフィン重合法に適用でき、しかも高い重合活性を有し、粒子性状に優れたオレフィン重合体をアルミノキサンを用いず安価に製造することができ、その工業的価値は極めて大なるものである。

【図面の簡単な説明】
【図1】本発明に係るオレフィン重合触媒の調整工程を示す説明図である。

【図1】


オレフィン
重合
固体触媒成分（A）
Mg Mα Si β R¹α R²α R³γ OR⁴γ Clε
有機アルミニウム化合物（B）
Al R⁵α Z¹3-α
遷移金属化合物（C）
R⁶κ R⁷λ R⁸μ R⁹ν R¹⁰ξ M